

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **60-092440**

(43)Date of publication of application : **24.05.1985**

(51)Int.Cl. **C22C 19/05**
C23C 8/10
// C22C 38/40
C22F 1/10

(21)Application number : **58-199582**

(71)Applicant : **HITACHI METALS LTD**

(22)Date of filing : **25.10.1983**

(72)Inventor : **WATANABE RIKIZO**

(54) AUSTENITE ALLOY WITH VERY HIGH OXIDATION RESISTNCE AND ITS TREATMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a hot workable austenite alloy with very high oxidation resistance by adding specified amounts of Cr, Al, Si, Ni and Y to Fe.

CONSTITUTION: The composition of an alloy is composed of, by weight, 2W 20% Cr, 2.3W5.8% Al, 1.2W3% Si (Al+Si<7%), 40W70% Ni, 0.001W0.1% Y and the balance Fe with inevitable impurities. The alloy is a hot workable austenite alloy with very high oxidation resistance. When the alloy is heat treated at 950W1,300°C in an oxidizing atmosphere, an oxidation resistant film favorable for use at high temp. is formed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C), 1998,2000 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-92440

⑥ Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和60年(1985)5月24日
C 22 C 19/05		7821-4K	
C 23 C 8/10		8218-4K	
// C 22 C 38/40		7217-4K	
C 22 F 1/10		8019-4K	審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 超耐酸化オーステナイト合金とその処理方法

⑮ 特 願 昭58-199582

⑯ 出 願 昭58(1983)10月25日

⑰ 発 明 者 渡 辺 力 蔵 安来市安来町2107番地の2 日立金属株式会社安来工場内

⑱ 出 願 人 日立金属株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

⑲ 代 理 人 弁理士 高石 橋馬

明 細 書

発明の名称 超耐酸化オーステナイト合金とその処理方法

特許請求の範囲

1. 重量%でCr2~20%, Al23~5.8%, Si12~3.0%, Ni40~70%, Y0.001~0.1%を含み、Al+Si量が7.0%以下の範囲にあり、残部は不純物を除き本質的にFeよりなることを特徴とする熱間加工が可能な超耐酸化オーステナイト合金。
2. 重量%でCr2~20%, Al23~5.8%, Si12~3.0%, Ni40~70%, Y0.001~0.1%を含み、Al+Si量が7.0%以下の範囲にあり、残部は不純物を除き本質的にFeよりなる熱間加工が可能な超耐酸化オーステナイト合金を酸化性の雰囲気中で950~1300℃で熱処理することを特徴とする耐酸化被膜形成処理方法。

発明の詳細な説明

本発明はセラミックの焼成用治具材料などに使われる超耐酸化性のオーステナイト合金に関し、さらに耐酸化被膜形成処理方法に関するものである。

る。

従来セラミックの焼成治具にはコージライトなどに代表されるセラミックが使われてきた。しかしセラミック製の治具は、熱伝導率が小さく比熱が大きいため、焼成炉の熱効率が著しく悪い欠点がある。またセラミック製の治具は熱衝撃に弱いために、繰り返しの加熱-冷却サイクル中に割れが発生し、寿命が短いことも欠点である。さらに、セラミックの本質的な脆さから、取扱ひ中に落下等の事故があると、簡単に破損してしまう欠点もある。

焼成治具に金属材料を使えばこのような欠点はなくなるが、既存の金属材料は、一般に耐酸化性が良いとされるステンレス鋼、耐熱鋼、耐熱合金を含め、全般的に耐酸化性が十分でなく、焼成中に多量の酸化物が生成し、これが焼成中のセラミックの表面を汚染または変質するという問題があるため、これまでのところ実用化されていなかった。

本発明者は先に、焼成中のセラミックを汚染せ

ず、従来のセラミック製焼成治具材料に代替可能な金属材料を提供することを目的として超耐酸化Ni基合金を提案したが(特開昭58-126950号)これは本来鋳造用の合金であり、熱間加工が本質的に不可能である。薄肉の治具は鋳造で造ることがむずかしいので、板材等から加工しなければならないが、そのためには熱間加工が可能な超耐酸化合金が必要である。

本発明は熱間加工が可能な超耐酸化オーステナイト合金を提供することを目的とするものである。

本発明は、重量比としてCr2~20%、Al2.3~5.8%、Si1.2~3.0%、Ni40~70%、Y0.001~0.1%を含み、Al+Si量が7.0%以下の範囲にあり、残部は不純物を除き本質的にFeよりなることを特徴とする熱間加工が可能な超耐酸化オーステナイト合金および酸化性の雰囲気中で950~1300°Cで熱処理することを特徴とする上記合金の耐酸化被膜形成処理方法からなる。

本発明合金において、Crは十分な耐酸化性を付与するのに必要不可欠な元素である。本発明合

定する。

Siは本発明合金において、Crと同様、十分な耐酸化性を付与するのに必要不可欠な元素である。SiもCrと同様具体的にどのような機構で作用しているのか不明であるが、経験的にSiが Al_2O_3 被膜を安定化して耐酸化性を高めていることは間違いない。本発明合金において、十分な耐酸化性を付与するためにはSiは最低1.2%必要であるが、3.0%を超えるSiは熱間加工性を劣化させるので、Siは1.2~3.0%に限定する。

AlとSiはともに合金の熱間加工性に重大な影響をおよぼす元素であり、両元素の和が7.0%を超えると熱間加工が不可能になるので、本発明合金にあってはAl+Si量は7.0%以下に限定する。

Niは本発明合金にあっては安定なオーステナイトを生成するのに不可欠な元素であり、最低40%を必要とするが、70%を超えるNiは合金の価格を高めるだけで特性に対する効果が少ないので、40~70%に限定する。

Yは本発明合金にあってはごく微量でも耐酸化

性は主に Al_2O_3 の耐酸化被膜によって、耐酸化性が付与されるので、Crが耐酸化性の向上に具体的にどのような機構で作用をしているかは明らかでないが、Crを全く含まない場合は例外なく耐酸化性が劣化する。本発明合金において良好な耐酸化性を付与するためには最低2%のCrが必要であるが、Crが20%を超えると密着性の良い Al_2O_3 の生成が妨げられ、逆に耐酸化性が劣化するのでCrは2~20%に限定する。

Alは本発明合金にあっては高温で表面に Al_2O_3 被膜を造り、合金に耐酸化性を付与する主役を果たす最重要元素である。アルミナの被膜は極めて緻密なため、一旦表面に生成すると、内部を保護する作用が強い。特にセラミックを焼成する1000°C以上の高温では通常の耐熱鋼や耐熱合金で生成するクロム酸化物の被膜よりも格段に優れた効果を発揮する。本発明合金においては表面に安定な Al_2O_3 被膜を生成させるためには最低2.3%以上のAlを必要とするが、5.8%を超えるAlは合金の熱間加工性を害するので、Al量は2.3~5.8%に限

被膜を安定化させる効果があり、最低0.001%を必要とするが0.1%を超えるYは初期溶融温度を低下させ、合金の熱間加工性を害するので、Yは0.001~0.1%に限定する。

本発明合金にあっては、上記の発明構成元素のほか不純物として0.3%以下のC、2.0%以下のMn、0.1%以下のPおよびS、1.0%以下のTi、V、NbおよびTa、0.05%以下のMgあるいはCa、0.02%以下のB、0.2%以下のZrおよびHf、2.0%以下のMoおよびW、1.0%以下のCo、0.1%以下のY以外の希土類元素などが収容される。これらの不純物を除けば、本発明合金の残部はFeで構成されるが、FeはNiとともにベースとなるオーステナイトを形成する。

本発明合金は高温で使用中に良好な耐酸化被膜を生成する能力をもつが、使用雰囲気が十分な酸化ポテンシャルを持たない場合は、良好な耐酸化被膜がただちに形成されとはかぎらないので、このような場合は大気中あるいはそれと同等以上の酸化性雰囲気中で950~1300°Cであらかじめ

表 1

合金番号	化学成分(重量%)							酸化減量 (mg/g)	備考
	Cr	Al	Si	Ni	Y	Fe	その他		
470	150	48	—	Bal	0.05	0.3	—	25	
674	144	53	—	54.5	0.01	Bal	—	0.49	
649	153	4.0	1.0	54.3	0.02	Bal	—	0.41	
650	153	3.2	2.0	53.9	0.02	Bal	—	0.03	本発明合金
675	148	2.2	3.0	54.6	0.03	Bal	—	1.38	
807	150	3.0	2.1	55.0	—	Bal	—	28.0	
808	150	3.2	2.1	54.5	0.03	Bal	—	0.38	本発明合金
809	151	3.1	2.0	53.9	—	Bal	Mo 0.6	2.03	
810	148	5.0	2.0	54.6	—	Bal	Ti 0.3	4.3	
901	155	28	2.0	53.2	0.07	Bal	—	1.4	本発明合金
902	153	2.9	2.0	54.0	0.05	Bal	C 0.04	-0.68	"
903	154	3.0	2.0	53.5	0.04	Bal	Ti 0.3	-0.89	"
83	154	3.0	2.0	54.9	0.03	Bal	Mo 0.1	-0.48	"
84	154	2.0	3.0	55.3	0.03	Bal	—	0.75	
85	102	3.0	3.0	55.5	0.03	Bal	—	-0.27	本発明合金
101	50	3.9	3.0	55.7	0.03	Bal	—	-0.42	"
104	—	2.9	3.0	56.2	0.02	Bal	Mo 5.0	1150	

熱処理を行ない、表面に良好な耐酸化被膜を予備形成させることが有効である。この温度としては、950°Cより低いと良好な耐酸化被膜ができにくく、また1300°Cを越えると合金が初期溶融を生ずる危険性があるので、950~1300°Cに限定する。

(実施例1) 本発明合金および実験合金の30°角線材から10mmφ×20mmの試験片を加工し、大気中で1230°C×16h空冷なる加熱冷却サイクルを10回繰り返したあとの酸化減量を合金の化学組成とともに表1表に示す。

表1表で酸化減量が負の数値をとるものは酸化増量が生じているものであり、耐酸化性が著しく優れていることを意味している。

表1表で本発明合金はいずれも耐酸化試験において酸化増量を示し、他の実験合金に比べて耐酸化性がいちじるしく優れている。なお本発明合金の耐酸化性は特開昭58-126950号の鋳造合金よりもかなり優れている。

表1表で、合金番号674、649、236、237などのSiが1%以下の合金の耐酸化性が本発明合金の耐酸

化性に及ばないことは、Siの効果を実例に示すものである。また170、171などCrをほとんど含まない合金の耐酸化性が劣ることは、若干量のCrが必要であることを示している。さらにAl+Si量が20%を越える合金はいずれも延伸不能であることが読みとれる。

(実施例2) 本発明合金および実験合金の30°角線材から10mmφ×20mmの試験片を加工し、大気中で1230°C×16h空冷なる予備酸化被膜処理を施したのち、大気中で1150°C×16h空冷なる加熱冷却サイクルを10回繰り返したときの予備酸化被膜処理以降の酸化減量を合金の化学組成とともに表2表に示す。

表2表よりSi量が本発明範囲外の4合金は酸化減量を示すのに対し、本発明合金は酸化減量の値が負(すなわち酸化増量)で、耐酸化性が優れていることがわかる。

合金番号	化学成分(重量%)							酸化減量 (mg/g)	備考
	Cr	Al	Si	Ni	Y	Fe	その他		
102	5.0	2.9	4.0	55.6	0.04	Bal	—	未試験	延伸不能
103	—	4.0	4.0	55.2	0.04	Bal	—	"	"
170	0.1	3.4	2.1	54.2	0.016	Bal	—	599	
171	—	4.0	2.5	54.2	0.016	Bal	—	41	
172	0.1	4.6	—	54.9	0.008	Bal	—	704	
173	4.8	3.4	2.0	54.1	0.015	Bal	—	-110	本発明合金
174	5.2	4.0	2.5	54.3	0.012	Bal	—	-0.90	"
175	5.0	4.6	2.9	54.6	0.018	Bal	—	未試験	延伸不能
176	—	4.5	3.1	54.5	0.010	Bal	—	"	"
177	5.0	4.6	3.0	54.7	0.011	Bal	—	"	"
236	5.3	3.9	—	54.9	0.02	Bal	—	127	
237	5.0	4.0	1.0	55.2	0.02	Bal	—	142	
238	5.1	4.0	1.5	55.0	0.02	Bal	—	-0.79	本発明合金
239	5.0	4.1	2.1	55.2	0.02	Bal	—	-0.63	"
240	5.1	4.0	2.6	55.1	0.02	Bal	—	-0.57	"
241	5.0	4.0	3.1	54.7	0.02	Bal	—	未試験	延伸不能

表2

合金番号	化学成分(重量%)						酸化量 (mg/g)	備考
	Cr	Al	Si	Y	Ni	Fe		
343	4.9	5.8	—	0.02	55.4	Bal	5.93	
317	4.7	5.7	0.5	0.03	55.6	Bal	1.08	
344	5.1	5.6	0.5	0.02	55.6	Bal	1.73	
318	4.9	5.2	1.0	0.02	55.3	Bal	0.15	
319	4.9	4.6	1.5	0.02	55.9	Bal	-0.06	本発明合金
320	4.9	4.1	2.0	0.02	55.4	Bal	-0.11	"

(実施例3) 表1設の合金番号101の合金から作製した2枚の板について、一方は研摩肌、他方は研摩後1230°C×16hACなる予備酸化被膜処理を施したのち、これらの板に生タイルを接触させて焼成したところ、研摩肌ままの板に接触したタイルは表面が変色したが、予備酸化被膜処理を施した板に接触したタイルは変色せず、良好な焼成肌を示した。

以上述べたように本発明はセラミック焼成治具材料として、コージライトなどのセラミックに代

替可能な金属材料を提供することを可能とした。本発明による金属製治具は従来のセラミック製治具に対し、大巾な省エネルギー効果と長寿命が得られ、セラミックの焼成分野で画期的な経済的効果を得ることができる。

さらに本発明合金は、著しく優れた耐酸化性を有するところから、セラミック焼成治具以外の、一般工業用加熱炉部品、電熱線、シーズヒータ、など高温において耐酸化性が要求されるあらゆる分野に使用可能で、従来の材料に比べて大巾な長寿命化が可能である。

出願人 日立金属株式会社

手続補正書 (自発)

昭和59年11月27日

適

特許庁長官殿

事件の表示
昭和58年特許願第199582号

発明の名称 超耐酸化オーステナイト合金とその処理方法

補正をする者

事件との関係
出願人 二
東京都千代田区丸の内千代田1番2号
名 氏 (508) 日立金属株式会社
代 理 人 河 野 典 夫

代 理 人

出 所 東京都千代田区丸の内千代田1番2号
日立金属株式会社内 電話284-4842
代 理 人 (8001) 弁理士 高石 盛 昌



補正の対象

明細書の発明の詳略を説明の欄。

補正の内容

明細書第6頁第12行「彼等」を「許す」に訂正する。